



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95106348.0

[43]公开日 1996年12月18日

[51]Int.Cl⁶

C07C 29/00

[22]申请日 95.6.14

[71]申请人 中国石油化工总公司

地址 100029北京市朝阳区惠新东街甲6号

共同申请人 中国石油化工总公司石油化工科学
研究院

[72]发明人 王海京 童立山 张新杰 邓景辉

[74]专利代理机构 石油化工科学研究院专利事务所

代理人 邓颐

B01J 23/26 B01J 23/34

B01J 23/06

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂(…)

[57]摘要

一种用于顺丁烯二酸酐和 / 或其酯气相氢化制 1, 4-丁二醇的催化剂，具有下列组成：



其中 a = 0.8 ~ 1.5, b = 0.05 ~ 0.8, c = 0.05 ~ 1. x 为满足各金属原子价态的相应氯原子数，所述催化剂在顺丁烯二酸酐和 / 或其酯的气相体积空速高达 70 时⁻¹时，可使酐和 / 或酯的转化率达 99% 以上，1, 4-丁二醇的选择性达到 80.0 摩尔 % 以上。

(BJ)第 1456 号

BEST AVAILABLE COPY

权 利 要 求 书

1. 一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的含Cu、Cr、Mn催化剂，其特征在于它具有下列组成：



其中 $a=0.8\sim1.5$, $b=0.05\sim0.8$, $c=0.05\sim1$, x 为满足各金属原子价态的相应氧原子数。

2. 按权利要求1的催化剂，其特征在于它由Cu、Cr、Mn和Zn的前身物在碱的存在下经共沉淀制得。

3. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说Cu、Cr、Mn和Zn的前身物为各元素的可溶性盐。

4. 按权利要求3的催化剂，其特征在于所说Cu、Cr、Mn和Zn的前身物为各元素的硝酸盐。

5. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说Mn的前身物为 MnO_2 。

6. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说Cr的前身物为 CrO_3 。

7. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说碱为碱金属氢氧化物。

8. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说碱为氨水。

9. 按权利要求2的催化剂，其特征在于所说共沉淀的pH为5.0~8.0。

10. 权利要求1的催化剂用于顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相氢化制1,4-丁二醇。

说 明 书

气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂(一)

本发明是关于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂,更具体地说,本发明是关于含Cu、Cr、Mn和Zn的顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂。

顺丁烯二酸酐及其酯催化加氢制1,4-丁二醇的工艺自六十年代开发成功以来,以反应步骤少、投资低、可调节所得产物的特点而备受注目。早期的顺丁烯二酸酐气相加氢方法采用Zn-Cu-Cr催化剂(特公昭44-32567)以及CuO-BeO-ZnO催化剂(特公昭47-23294),但只能得到 γ -丁内酯而不能直接得到1,4-丁二醇,而要得到1,4-丁二醇只能借助于含VII副族元素的催化剂,通过顺丁烯二酸酐的液相加氢实现(特开昭51-133212),但液相加氢工艺所需要的反应压力高(例如达200Kg/cm²),导致设备投资和操作费用高。后来开发了顺丁烯二酸的二酯在亚铬酸铜催化剂存在下,气相催化加氢制1,4-丁二醇的工艺(特开昭61-22035),而这一工艺需要将顺丁烯二酸酐预先转化为二酯,增加了反应步骤。

日本专利特开平2-25434提出了用顺丁烯二酸酐和/或琥珀酸酐经气相加氢制1,4-丁二醇的方法。反应以还原后的ZnO-CuO为催化剂,在180-280℃,20-70千克/厘米²下实施,产物为1,4-丁二醇和四氢呋喃等。当以顺丁烯二酸酐为反应原料, γ -丁内酯为反应原料酐的溶剂,以摩尔比为1:4的酐和酯进料,氢与酐、酯的摩尔比为1:200时,在230℃、40千克/厘米²条件下,如气相体积空速为9000时⁻¹(常温常压下的值,下同;该值相当于酐的气相体积空速为9时⁻¹),则酐和酯的转化率分别为100%和25.2%,相对于进料总摩尔数而言1,4-丁二醇产率为31.9%(1,4-丁二醇的选择性为93.5%)。

日本专利特开平2-233630公开了一种在Cu-Cr或Cu-Cr-A(A选自Ba、Zn、Mn-Ba或Mn-Ba-Si)催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法,反应在170-280℃、10-100千克/厘米²下进行,例如以顺丁烯二酸酐为反应原料、氢酐摩尔比为600:1、气相体积空速为4800时⁻¹,(原料酐气相体积空速8时⁻¹)时,在220℃、60千克/厘米²条件下,酐转化率为100%,1,4-丁二醇的选择性为80.6%。

EP0373947A公开了一种在CuO-CrO-MnO 催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法。该专利指出,在CuO-CrO-MnO 中加入贵金属Re则可在空速不是很高的情况下提高1,4-丁二醇的选择性,但这样将大大提高催化剂的成本,而无Re时,则1,4-丁二醇的选择性将下降,例如在以摩尔比为1:1的酐和γ-丁内酯溶剂作为反应进料、氢与酐、酯的摩尔比为200:1、气相体积空速为9000时⁻¹(原料酐的气相体积空速为22.5时⁻¹)时,在180℃、40千克/厘米²下,催化剂中无论有无Re,酐的转化率均为100%,但1,4-丁二醇的选择性在Re存在时为90.2%;无Re时,选择性降至60.5%。

总之,现有用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的非贵金属催化剂在一定的原料空速范围内都能使转化率达到几乎100%,但1,4-丁二醇的选择性却随原料的空速升高而迅速下降,当原料酐的气相体积空速提高至20时⁻¹以上时,无一现有催化剂的1,4-丁二醇选择性能达到80%。

本发明的目的在于提供一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂,该催化剂能够在20时⁻¹以上的原料空速下使原料完全转化,同时使1,4-丁二醇的选择性不低于80%。

我们发现,采用特定比例的Cu、Cr、Mn、Zn作为活性组分,经用

日本专利特开平2-233630公开了一种在Cu-Cr或Cu-Cr-A(A选自Ba、Zn、Mn-Ba或Mn-Ba-Si)催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法，反应在170-280℃、10-100千克/厘米²下进行，例如以顺丁烯二酸酐为反应原料、氢酐摩尔比为600:1、气相体积空速为4800时⁻¹(原料酐气相体积空速8时⁻¹)时，在220℃、60千克/厘米²条件下，酐转化率为100%，1,4-丁二醇的选择性为80.6%。

EP0373947A公开了一种在CuO-CrO-MnO 催化剂存在下气相氢化顺丁烯二酸酐的方法。该专利指出，在CuO-CrO-MnO 中加入贵金属Re则可在空速不是很高的情况下提高1,4-丁二醇的选择性，但这样将大大提高催化剂的成本，而无Re时，则1,4-丁二醇的选择性将下降，例如在以摩尔比为1:1的酐和γ-丁内酯溶剂作为反应进料、氢与酐、酯的摩尔比为200:1、气相体积空速为9000时⁻¹(原料酐的气相体积空速为22.5时⁻¹)时，在180℃、40千克/厘米²下，催化剂中无论有无Re，酐的转化率均为100%，但1,4-丁二醇的选择性在Re存在时为90.2%；无Re时，选择性降至60.5%。

总之，现有用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的非贵金属催化剂在一定的原料空速范围内都能使转化率达到几乎100%，但1,4-丁二醇的选择性却随原料的空速升高而迅速下降，当原料酐的气相体积空速提高至20时⁻¹以上时，无一现有催化剂的1,4-丁二醇选择性能达到80%。

本发明的目的在于提供一种用于顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇的催化剂，该催化剂能够在20时⁻¹以上的原料空速下使原料完全转化，同时使1,4-丁二醇的选择性不低于80%。

我们发现，采用特定比例的Cu、Cr、Mn、Zn作为活性组分，经用

碱进行共沉淀而得到的复合氧化物催化剂，对于顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相氢化制1,4-丁二醇过程具有优异的催化性能，在比现有技术高得多的原料空速下，该催化剂使得酐和/或酯的转化率达到99%以上，1,4-丁二醇的选择性达80%以上。

具体地说，本发明的催化剂具有下列组成：



其中 $a=0.8\sim1.5$, $b=0.05\sim0.8$, $c=0.05\sim1$, x 为满足各金属原子价态的相应氧原子数。

本发明的催化剂用共沉淀法制得，即：将Cu、Cr、Mn和Zn的前身物按所需比例分散于去离子水中，在室温、搅拌下用碱沉淀至pH 5.0~8.0，然后过滤、洗涤，收集沉淀，在100~120℃干燥2~6小时；再在400~550℃下焙烧2~10小时，即得催化剂。

本发明中使用的Cu、Cr、Mn和Zn的前身物可以是它们的可溶性盐，例如硝酸盐、硫酸盐和盐酸盐等，其中优选它们的硝酸盐，此外还可采用 MnO_2 和 CrO_3 分别作为Mn和Cr的前身物。

本发明中采用的碱可以是碱金属氢氧化物，也可以是氨水，其中优选氨水。

本发明的催化剂在使用前需要预先进行还原，还原剂可采用 H_2 、 CO 等还原性气体，也可以是用惰性气体稀释了的还原性气体。还原可按公知技术的方法进行，例如在1.0~3.0MPa压力下，对每毫升催化剂以120~200毫升/分钟的流速通入还原气，在300℃下还原2~5小时。

适用于本发明催化剂的反应原料可以是顺丁烯二酸酐和/或其单、双酯。进料时酐和/或酯原料可溶于适宜的溶剂，如γ-丁内酯或四氢呋喃中。

使用本发明的催化剂进行顺丁烯二酸酐和/或其酯气相氢化制1,4-丁二醇时，适用的反应温度为180-300℃，反应压力为1-10MPa，氢与酐和/或酯的摩尔比为200~450:1。

采用本发明催化剂进行顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相氢化制1,4-丁二醇，可以采用比现有技术高得多的原料空速并得到原料的高转化率和产物1,4-丁二醇的高选择性。在顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相体积空速高达70时⁻¹，酐和/或酯的转化率仍可达99%以上，1,4-丁二醇的选择性可过80.0摩尔%以上。本发明的催化剂也可以在高于70时⁻¹的原料气相体积空速下操作，这时当然1,4-丁二醇的选择性会有所降低。

下面的实施例用于更详细地说明本发明，但并不因此而限制本发明。在所有实施例和比较例中，顺丁烯二酸酐和/或其酯的气相空速均折合成顺丁烯二酸酐在常温常压下的值(此时，顺丁烯二酸酐的密度为1.48克/毫升)。

实施例1-3说明本发明催化剂的制备。

实施例 1

将52.2克Cu(NO₃)₂·3H₂O(北京化工厂生产，化学纯)、7.73克50% Mn(NO₃)₂水溶液(北京中联化工厂生产，分析纯)和65.4克Zn(NO₃)₂·6H₂O(北京化工厂生产，化学纯)溶于750毫升去离子水中，在室温、搅拌下加入氨水(北京化工厂生产，浓度23-25重%)，直至pH 5.4±0.2，过滤，洗涤沉淀，在120℃干燥4小时，在550℃焙烧4小时，得到催化剂A: CuCr_{1.6}Mn_{0.1}ZnO_{6.6}(金属组成用X光萤光分析法分析，氧含量为计算值，下同)。

实施例 2

将52.2克Cu(NO₃)₂·3H₂O、22克CrO₃(北京化工厂生产,化学纯),9.6克MnO₂(北京化工厂生产,化学纯)和3.3克Zn(NO₃)₂·6H₂O分散于600毫升去离子水中,在室温、搅拌下用氨水进行沉淀,直至pH 6.2±0.2,然后按实施例1的方式进行处理,得到催化剂B: CuCrMn_{0.6}Zn_{0.06}O_{6.06}。

实施例 3

将52.2克Cu(NO₃)₂·3H₂O、17.6克CrO₃、61.84克50%Mn(NO₃)₂水溶液和40.6克Zn(NO₃)₂·6H₂O溶于500毫升去离子水中,在室温、搅拌下用氨水沉淀,直至pH 5.9±0.2,然后按实施例1的方式进行处理,得到催化剂C: CuCr_{0.8}Mn_{0.8}Zn_{0.82}O_{4.82}。

比较例 1

按特开平2-233630中实施例1所描述的方法,以Cu(NO₃)₂·3H₂O、CrO₃、Mn(NO₃)₂和Ba(NO₃)₂为原料制得比较样品催化剂A': CuCr_{1.40}Mn_{0.11}Ba_{0.10}O_{5.32}。

比较例 2

按特开平2-233630中实施例10所描述的方法,以Cu(NO₃)₂·3H₂O、CrO₃、Zn(NO₃)₂·6H₂O为原料制得比较样品催化剂B': CuCr_{2.8}Zn₃O_{11.8}。

比较例 3

按EP373,947中所描述的方法，以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 CrO_3 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 为原料制得比较样品催化剂C'： $\text{CuCr}_{1.2}\text{Mn}_{0.11}\text{O}_{4.71}$ 。

各催化剂组成列于表1

表1

	催化剂编号	组 成
实施例1	A	$\text{CuCr}_{1.5}\text{Mn}_{0.1}\text{Zn}_{0.6}\text{O}_{4.6}$
2	B	$\text{CuCrMn}_{0.5}\text{Zn}_{0.06}\text{O}_{6.05}$
3	C	$\text{CuCr}_{0.8}\text{Mn}_{0.8}\text{Zn}_{0.62}\text{O}_{4.82}$
比较例1	A'	$\text{CuCr}_{1.4}\text{Mn}_{0.11}\text{Ba}_{0.1}\text{O}_{5.32}$
2	B'	$\text{CuCr}_{2.6}\text{Zn}_3\text{O}_{11.8}$
3	C'	$\text{CuCr}_{1.2}\text{Mn}_{0.11}\text{O}_{4.71}$

实施例4-8 说明本发明催化剂用于催化气相氢化顺丁烯二酸酐和/或其酯时，表现出的优异性能。

实施例 4

取20~60目催化剂A 3.2毫升装入直径5毫米、长400毫米的不锈钢管式反应器中，在2.0MPa压力下，以500毫升/分钟流速通入纯氢，在300℃还原4小时。将床层温度调至244℃、压力调至6.0MPa，体系稳定后进料，进料为摩尔比1:1的顺丁烯二酸酐(记作MAN)和溶剂γ-丁内酯(记作GBL)，氢酐摩尔比为250:1，MAN气相体积空速为61时⁻¹，产物用气相色谱法分析(PEG 20000填充柱，FID检测)。结果见表2。

实施例 5

取催化剂A，按实施例4的方式进行操作，不同的是反应温度为220℃、反应压力为4.0MPa，氢酐摩尔比为350:1，MAN 气相体积空速为34时⁻¹，结果见表2。

实施例 6

取催化剂B，按实施例5的方式操作，不同的是反应温度为224℃、反应压力为6.0MPa，结果见表2。

实施例 7

取催化剂B，按实施例4的方式进行操作，不同的是反应进料是酐和混合酯与溶剂γ-丁内酯，其中顺丁烯二酸酐：顺丁烯二酸单丁酯：顺丁烯二酸双丁酯：γ-丁内酯=1:7:2:3.5(摩尔)，或混合料(酐、单双酯)：γ-丁内酯=1:0.35(摩尔)，H₂与酐酯混合料的摩尔比为350:1，反应温度为241℃、反应压力为7.0MPa，气相体积空速以酐计为51时⁻¹。结果见表2。

实施例 8

取催化剂C，按实施例4方式操作，不同的是反应温度为214℃，反应进料是摩尔比为1:2的MAN和GBL，氢酐摩尔比为400:1，MAN气相体积空速为23时⁻¹。结果见表2。

比较例 4

取催化剂A'，按实施例4的方式操作，不同的是反应温度为230℃、反应压力为4.0MPa，反应进料是摩尔比为1:1的MAN和GBL，氢酐摩尔比为400:1，MAN气相体积空速为23.7时⁻¹，结果见表2。

比较例 5

取催化剂B'，按实施例4的方式操作，不同的是反应温度为210℃、压力为1.5MPa，反应进料是摩尔比为1:3的MAN和GBL，氢酐摩尔比为800:1，MAN气相体积空速为4.0时⁻¹。结果见表2。

比较例 6

取催化剂C'，按实施例4的方式操作，不同的是反应温度208-210℃、反应压力5.0MPa，反应进料是摩尔比为1:2的MAN和GBL，氢酐摩尔比为410:1，MAN气相体积空速为34时⁻¹。结果见表2。

表2

	实施例 4	5	6	7	8	比较例 4	5	6	
催化剂编号	A	A	B	B	C	A ^j	B ^j	C ^j	
反应温度(℃)	244	220	224	241	216	230	210	208- 210	
反应压力(MPa)	6.0	4.0	6.0	7.0	6.0	4.0	1.5	5.0	
MAN/GEL(摩尔比)	1:1	1:1	1:1	1:0.25*	1:2	1:1	1:3	1:2	
H ₂ /MAN(摩尔比)	250	350	350	350**	400	400	800	410	
MAN气相空速 (体积·时 ⁻¹)	61	34	34	51**	27.2	23.9	4.0	34	
MAN转化率(摩尔%)	≥99	≥99	≥99	100*	100	100	100	100	
选择性 (摩尔%)	1,4-丁二醇	87.4	87.2	87.0	80.0	96.8	50.1	16.8	60.0
	四氢呋喃	9.1	8.0	9.8	6.8	1.5	39.5	42.4	9.8
	丁醇	3.4	4.5	3.0	12.2	1.4	1.2	2.5	11.0

* 此处数值系用酐与酯的混合物替代MAN所得结果。

** 此处数值系将酐与酯的混料折合成纯酐后所得值。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.